

PC-9506

4/-

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49147

( P 2 0 0 3 - 4 9 1 4 7 A )

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C09J175/04		C09J175/04	4F055
D06N 3/14	101	D06N 3/14	101 4J040

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁)

(21) 出願番号	特願2001-240552 ( P 2001 - 240552 )	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成13年8月8日 (2001. 8. 8)	(72) 発明者	金川 善典 大阪府泉大津市菅原町10-38-301
		(72) 発明者	丹羽 俊夫 大阪府泉大津市若宮町1-24-5
		(72) 発明者	高橋 正比古 大阪府吹田市山田南29-5-203
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤及びそれを用いた合成皮革構成体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表皮フィルムと合成皮革用基材との接着において、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性と耐久性、優れた屈曲性を持つ、合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤、及びそれを用いた合成皮革構成体を提供する。

【解決手段】 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤が、ポリオール成分として、ポリテトラメチレングリコール (以下、PTMGと云う) を必須成分として含み、該ポリオール成分中のPTMG含有率が20重量%以上であり、該ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が30～160℃の範囲であり、数平均分子量が500～500,000の範囲であり、イソシアネート架橋型、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーであることを特徴とする。また、表皮フィルムと合成皮革用基材とを該無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にて接着することを特徴とする合成皮革構成体である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含有することを特徴とする合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤。

【請求項 2】 ホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中のポリテトラメチレングリコール含有率が、20重量%以上である請求項 1 記載の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤。

【請求項 3】 ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が 30～160℃の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤。

【請求項 4】 ホットメルトウレタンプレポリマーの数平均分子量が 500～500,000 の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤。

【請求項 5】 ホットメルトウレタンプレポリマーが、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーである請求項 1～4 の何れか一項に記載の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤。

【請求項 6】 表皮フィルムと合成皮革用基材とを請求項 1～5 の何れか一項に記載の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にて接着することを特徴とする合成皮革構成体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤、特に、合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤に関する。また、該合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を用いてなる合成皮革構成体に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来から、ポリウレタン樹脂は合成皮革の用途に幅広く用いられてきた。合成皮革とは、広義にはポリウレタン樹脂組成物と、不織布や織布、編布等とを組み合わせたシート状物を指称するものであるが、一般的には、次のように分類されている。尚、不織布を基材とする場合は「人工皮革」と呼んで区別する場合があるがここでは全て合成皮革と呼ぶ。

【0003】「合成皮革」は、一般に、湿式合成皮革と乾式合成皮革とに大別され、不織布、織布や編布等に、ポリウレタン樹脂組成物を積層せしめた形のシート状物を指称する。湿式合成皮革の製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物の DMF 溶液を、織布ないしは編布等に含ませしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いは DMF-水 の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を多孔質状に凝固せしめた後、

洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法により行なわれる、いわゆる湿式加工が採用されている。

【0004】更に、必要に応じてかくして得られるシート状物の表面を、別途調製した表皮フィルム（銀面フィルム）のラミネートや樹脂コーティングを施し、スムーズ調のものと為したり、此のシート状物の表面をバフィンングすることによって、ヌバック調ないしはスエード調のものと為すという方法も採用されている。

【0005】一方、乾式合成皮革の製法は、多孔層を形成することなく、各種表皮化粧フィルムを基材にラミネートして皮革様多層加工体を製造する方法をいう。

【0006】これらの加工方法の多くは溶剤型のウレタン樹脂を使用しているため、加工工程途中において、溶剤の乾燥や溶剤の抽出が不可欠であり工程が煩雑であること、人体への悪影響、環境汚染、溶剤を蒸発させるためのエネルギーコスト負荷等々、種々の問題があり、溶剤型から無溶剤型の樹脂や安全で効果的な加工方法への移行の要求が最近高まっている。

【0007】この内、DMF を単独使用する場合の多い湿式加工用樹脂や表皮層用樹脂は溶剤回収が可能であり、クローズドシステムが取りやすく省資源対策や環境対策を比較的容易に行い得るのに対して、接着剤は複数の溶剤を使用するケースが多いため、溶剤回収が難しく、特に無溶剤化の要求が強まっているのが実状である。

【0008】上記のような要求に対応するため、無溶剤化の手法として水系化が検討されているが、水系の接着剤は耐水性や耐久性が劣るためにその実用化は制限されている。また、無溶剤型の液状の架橋樹脂は、凝集力の発現が架橋剤の添加量、所謂架橋度に依存するため、塗布、貼り合せ等の加工時の凝集力発現の調整が難しいという欠点がある。そのため、例えば、生産性を上げる目的で、加熱により架橋を促進させ凝集力の発現を速めると、塗布や貼りあわせ等の加工可能な時間の幅が狭くなり生産に支障をきたしてしまい、逆に、加工の時間の幅を広げるため低温にすると架橋が遅くなり凝集力の発現が遅れて生産性が低くなってしまふ。

【0009】更に、常温で固形の反応性樹脂を加熱熔融させて、接着剤やコーティング材に用いる「湿気硬化性（反応性）ホットメルト」がよく知られており、反応性とホットメルトの両方の特徴を併わせ持つ接着剤として合成皮革用接着剤の無溶剤化タイプとして期待されているが、従来の湿気硬化性ホットメルトを合成皮革の接着剤に用いた場合に、屈曲性の点で満足のできるものではなく、例えば、靴等の用途で、優れた低温屈曲性が要求される場合には問題があった。

**【0010】**

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、表皮フィルムと合成皮革用基材との接着、特に、乾式合成皮革の表皮フィルムと湿式合成皮革の基材との接着に用いた場合に、湿気硬化反応に基づく、優れた接着

性、耐久性に加え、優れた屈曲性を併せ持つ合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤、及びそれを用いた合成皮革構成体を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ホットメルトウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分中で、ポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が30～160℃の範囲であるイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーを含有する無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を合成皮革用の接着剤として用いた場合に、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性や耐久性に加え、優れた屈曲性等を有する高性能な合成皮革構成体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含有することを特徴とする合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤であり、

【0013】また、本発明は該合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を用いた合成皮革構成体に関する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】次いで、本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0015】本発明で云う合成皮革用接着剤とは、例えば、合成皮革を構成する複層構造のうち、主に皮革様表面フィルム、透湿フィルム等の表面皮膜層と合成皮革の基材としての不織布、織物、編物、湿式合成皮革布、天然皮革、プラスチックシート、ビニルレザー、紙等の接着に用いられる。

【0016】本発明で使用する合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を構成するホットメルトウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させて得られるが、ポリオール成分としてはポリテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略称する）を必須成分として含有する。

【0017】本発明で使用するPTMGの数平均分子量は、特に限定されないが、通常、好ましくは650～6,000の範囲である。

【0018】本発明で用いるホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中のPTMG含有率は、好ましくは20重量%以上であり、より好ましくは40重量%以上である。かかる範囲であれば、優れた低温屈曲性を有する合成皮革構成体を得ることが出来る。

【0019】また、本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点は、好ましくは30～160

℃の範囲であり、より好ましくは40～100℃の範囲である。かかる範囲の軟化点であれば、PTMG以外のポリオール成分を併用してもよく、又、併用するポリオール成分やイソシアネート成分の種類は、特に限定するものではない。

【0020】本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法としては、特に制限はなく、例えば、①分子量による調整方法（ポリオール成分とイソシアネート成分とのモル比、高分子量ポリオールの使用、高分子ポリマーの使用等）、②ポリエステルポリオールのエチレン鎖の結晶による調整方法、③ポリオール成分やイソシアネート成分の芳香族構造による調整方法、④ウレタン結合による調整方法等がある。一般に、①の方法により、高分子量化することにより軟化点が上昇し、低分子量化により軟化点が低下する。

【0021】本発明において使用可能なポリテトラメチレングリコール（PTMG）以外のポリオール成分としては、例えば、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオール、又はこれらの混合物若しくは共重合物等が挙げられる。更に、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール等が挙げられる。

【0022】本発明で使用するポリエステル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのEOまたはPO付加物などの1種または2種以上のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の1種または2種以上との縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とするγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環重合物も使用出来る。

【0023】また、本発明で使用するポリエーテル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘ

キサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物が挙げられる。又、これらポリエーテル系ジオールへのγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環付加重合物等が使用出来る。

【0024】更に、公知の多価アルコールも使用可能であり、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、ジメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等とジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、あるいはアルキレンカーボネートなどとの縮合によって得られるポリ(アルキレンカーボネート)ジオール等が挙げられる。

【0025】本発明で使用するポリイソシアネートとしては、特に限定されるものではないが、例えば、フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、溶融して使用するホットメルト樹脂に用いられることを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。

【0026】また、本発明でいうホットメルトウレタンプレポリマーとは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物との反応により得られるイソシアネート基を残存させたイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び/又はポリオール成分とポリイソシアネート化合物とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させた加水分解性シリル基を有するアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーからなる。

【0027】本発明で使用するイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物をイソシアネートのNCO当量とポリオールの水酸基当量の比が1以上、即ち、NCO基が過剰で反応させて得られる。NCO/水酸基当量比は、通常、好ましくは1.1~5.0の範囲であり、より好ましくは1.5~3.0の範囲である。NCO/水酸基当量比がかかる範囲であれば、優れた加工適性と適度な架橋度

が得られる。

【0028】本発明で使用するアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させて得られる。通常は前述のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーに、イソシアネート基と反応し得る官能基の1個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって、分子末端に加水分解性シリル基を導入せしめるという方法が用いられる。これ以外に、イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂とイソシアネート基と反応し得る官能基の2個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって分子中に加水分解性シリル基を持つアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーが得られる。

【0029】本発明で云うホットメルトウレタンプレポリマーの架橋反応は、それぞれのプレポリマー中のイソシアネート基や加水分解性シリル基が湿気と反応することにより起こる。

【0030】本発明で使用する合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤は、上記の架橋反応性、即ち、湿気硬化性とホットメルト性(即ち、常温では固形でありながら熱を加えると溶融して塗布可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る状態となる性質を云う)を併せ持つ樹脂をいう。

【0031】本発明で使用するイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物とは、イソシアネート基と反応する活性水素原子を有する官能基を1分子あたり1個以上有し、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物であれば、特に制限されるものではなく、活性水素原子を有する官能基としては、例えば、アミノ基及び水酸基、SH基等が挙げられる。それらの中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。一方、加水分解性シリル基とは、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの如き、加水分解され易いシリル基が挙げられるが、より具体的には、下記一般式[1]で示されるものが挙げられる。

【0032】

【化1】

$(R_1)_n$

|

一般式[1]

$-S1-(R_1)_{n-1}$

【0033】(但し、一般式[1]中の $R_1$ は、水素原

子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基なる一価の有機基を、 $R_2$ は、ハロゲン原子又はアルコキシル基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、 $n$ は0又は1若しくは2なる整数を表す。)

【0034】上記加水分解性シリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基、が架橋が進行し易い点から好ましい。

【0035】更に、本発明においては、イソシアネート基と反応する活性水素原子と加水分解性シリル基を併せ持つ化合物も用いることが出来る。以下、本化合物をイソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)と称する。

【0036】上記イソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)の中でも、イソシアネート基と反応し得る官能基の2個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシシルエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシシルエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシシルエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシシルエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ -(N,N-ジ-2-ヒドロキシシルエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0037】また、上記イソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)の内ではイソシアネート基と反応し得る官能基の1個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ -(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0038】本発明で使用する湿気硬化性ホットメルトウレタンプレポリマーを調製するには、公知慣用の種々の方法を用いればよく、特に限定はしない。

【0039】一般的には、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、原料イソシアネート成分に水分除去したポリオール成分を滴下して加熱してポリオール成分の水酸基が無くなるまで反応して得られる。また、アルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、上記のようにして得られたNCO末端プレポリマ

ーにNCO基と反応する基を有するアルコキシシラン化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反応して得られる。この反応は無溶剤で行われるが場合によっては有機溶剤中に行い、その後脱溶剤することでも得られる。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸 $n$ -ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。この場合、反応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。本発明の実施においては脱溶剤方法については、特に限定はしない。

【0040】上記のポリオール成分としては、本発明で使用するプレポリマーの調整に使用するPTMGを含む前述のポリオールを用いることが可能であり、更に分子量の小さい多価アルコールの使用も可能である。

【0041】湿気硬化性ホットメルトウレタンプレポリマーを調製するに際して、必要ならば、ウレタン化触媒或いは安定剤等を使用することも出来る。これらの触媒や安定剤等は、斯かる反応の任意の段階で加えることが出来る。

【0042】上記ウレタン化触媒として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンまたはモルホリン骨格を持つポリアミンなどによって代表されるような種々の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛またはオクチル酸錫などによって代表されるような種々の金属塩；あるいはジブチル錫ジラウレートなどによって代表されるような種々の有機金属化合物などである。

【0043】一方、上記安定剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3- $t$ -ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジブチル- $t$ -ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ- $t$ -アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'- $t$ -オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3- $t$ -ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールとの縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体に代表されるような置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線安定剤や、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3- $t$ -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロピオネート]、2, 4-ビス-( $n$ -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- $t$ -ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスファネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジン)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリス(2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェニル)フォスファイトに代表されるようなヒンダードフェノール誘導体などの熱酸化安定剤などであり、これらの各種安定剤は目的に応じて、適宜、選択して加えることが出来る。

【0044】以上のようにして調製し、本発明で接着剤用途に使用する上記ホットメルトウレタンプレポリマーの数平均分子量としては、特に限定はしないが、流動性や加工性などの面から、500~500,000の範囲内が好ましく、より好ましくは1,000~100,000の範囲内である。

【0045】本発明で使用する合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤には、上記のホットメルトウレタンプレポリマーを主成分とし必要に応じて、湿気架橋触媒やシランカップリング剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、触媒、安定剤、整泡剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤等の添加剤、熱可塑性樹脂等をそれぞれ単独若しくは2種以上を添加することも出来る。

【0046】本発明で使用する合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤の架橋触媒としては、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、例えば、必要に応じて、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン又はモルホリン骨格を持つ化合物等により代表されるような種々の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛又はオクチル酸錫等によって代表されるような種々の金属塩；あるいはジブチル錫ジラウレート等によって代表されるような種々の有機金属化合物等、一般的にイソシアネート基の湿気架橋に使用されるものであれば、特に制限されるものではない。

【0047】また、アルコキシシラン架橋型ウレタン

レポリマーの場合は、架橋触媒としては、例えば、リンゴ酸、クエン酸等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物類、テトライソプロピルチタネート、ジ- $n$ -ブチル錫ジラウレート、ジ- $n$ -ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジ- $n$ -ブチル錫マレエートの如き、各種の含金属化合物類の他、一般的にアルコキシシラン架橋触媒として用いられるものであれば、特に制限されるものではない。

【0048】本発明で使用するシランカップリングとしては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたは $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等である。

【0049】本発明で用いる充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ酸化マグネシウム、無機・有機バルーン等が挙げられる。更にチキソ付与剤として知られている表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ペントナイト、セピオライトなども使用出来る。

【0050】本発明の合成皮革構成体は、表皮フィルムと合成皮革用基材とを、特に、乾式合成皮革の表皮フィルムと湿式合成皮革の基材とを、前記の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にて接着したことを特徴とする。

【0051】本発明の合成皮革構成体を構成する材料としては、表面皮膜層としての「表皮フィルム」と、合成皮革のベースとしての不織布や織物、編物、湿式合成皮革布、天然皮革、プラスチックシート、ビニルレザー、紙等の「基材」であれば何ら限定されるものではない。

【0052】本発明で使用する表皮フィルムとしては、例えば、従来から合成皮革用に用いられるウレタン樹脂に代表される素材を用いて得たフィルムであれば特に限定されるものでなく、通常は溶剤型ウレタン樹脂を離型紙上に塗布乾燥して得ることが出来る。この他にも、例えば、塩化ビニル、及び水系、ホットメルト、UV硬化等のウレタン樹脂で調製しても何ら制限されるものではない。

【0053】該表皮フィルムの厚さは、好ましくは5~1,000 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは10~300 $\mu$ mの範囲である。

【0054】本発明の合成皮革構成体は、表皮フィルム又は基材に、本発明の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を、溶融させて塗布して粘着性が無くなる前に基材または表皮フィルムを貼り合せて圧縮冷却固化した後、常温で放置して硬化させて得

10

20

30

40

50

られる。接着剤を塗布後接着剤が冷却して粘着性または濡れが無くなった場合は湿気架橋して加熱熔融する能力が無くなる前であれば加熱再活性させて粘着性を付与させ基材と貼り合わせることも可能である。表面皮膜層は予め調製したものをを使用することもインラインで皮膜を調製後直ちに本ホットメルトによる接着加工も出来る。これら皮膜層の調製方法や離型紙などの支持体の有無は特に制限はない。

【0055】更に、本発明の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤を熔融して表面皮膜層及び／又は基材に塗布する方法は特に制限はなく、通常ホットメルト接着剤に使用される方法が使用出来る。塗布方法としては、例えば、フラットロールコーター、グラビアロールコーター、フラットダイコーター、ポーラスダイコーター、スプレイコーター、ファイバーコーター、フォームコーター、ナイフコーター等が挙げられる。

【0056】以上のように、本発明により、特に耐久性及び低温屈曲性に優れる合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤と、該接着剤を用いた合成皮革構成体を提供出来る。

【0057】尚、本発明の態様は、上述したように、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含有することを特徴とする合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にかかるものである。

【0058】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中のポリテトラメチレングリコール含有率が、20重量%以上である上記の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にかかるものである。

【0059】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が、30～160℃の範囲である上記の各合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にかかるものである。

【0060】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーの数平均分子量が500～500,000の範囲である上記の各合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にかかるものである。

【0061】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーが、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーである上記の各合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤にかかるものである。

【0062】本発明における他の態様の一つとしては、表皮フィルムと合成皮革用基材とを上記の各合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤に

て接着したことを特徴とする合成皮革構成体にかかるものである。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明するが、本発明は、決して、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

【0064】[溶融粘度の測定方法]得られた各プレポリマーの溶融粘度をコーンプレート粘度計（ICI社製）を用いて125℃にて測定した。

【0065】[軟化点の測定方法]得られた各プレポリマーの軟化点をボールアンドリング法にて測定した。

【0066】[表皮フィルム1の作製方法]合成皮革表皮用の溶剤型ウレタン樹脂であるクリスボンNB761F（大日本インキ化学工業(株)製）に、顔料のDILA C-6001（大日本インキ化学工業(株)製）と、メチルエチルケトン（MEK）と、ジメチルホルムアミド（DMF）をナイフコーターを用いて、離型紙上に塗布量が100g/m<sup>2</sup>（wet）になるように均一に塗布した後、70℃で1分間、次いで120℃で2分間乾燥し、厚さ30μmの表皮フィルム1を作製した。

【0067】[湿式ベース1（裏材）の作製方法]難黄変型ポリウレタン樹脂であるクリスボンMP-302（大日本インキ化学工業(株)製）の12重量%DMF（ジメチルホルムアミド）溶液を、55デニール/168フィラメントのポリエステル繊維からなる厚み0.8mmの灰色に染色された片面起毛の編布に含浸、飽充させた後、その編布をDMF12%水溶液（液温度20℃）中に浸漬して凝固させた。得られたポリウレタン膜を有する基体を更に60℃の温水中で脱溶剤、洗浄、乾燥してシート状物の湿式ベース1（裏材）を得た。

【0068】[表皮フィルム1と湿式ベース1の接着方法]離型紙を付けた上記表皮フィルム1に、ロールコーターを用いて120℃にて得た各プレポリマーを40μmの厚みに塗布する。その後、上記湿式ベース1とラミネーションを行ない、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、各皮構成体を得た。

【0069】[剥離強度の測定方法]上記接着方法にて得られた各合成皮革構成体の表皮フィルム1にホットメルト布テープを130℃にて5秒間かけて接着した後、JIS K6311に準拠して、テンシロン（ヘッドスピード=200mm/分）を用いて、剥離強度を測定した。

【0070】[耐屈曲性の測定方法]各合成皮革構成体を安田製機製作所(株)製のFLEXOMETERを用いて、100回/分の速度で、常温条件（23℃で50万回）及び低温条件（-10℃で20万回）にて耐屈曲試験を行い、下記の評価基準に従い試験結果を評価し

た。

#### 耐屈曲性の評価基準

○：試験後の表皮フィルムにヒビ・割れが発生していない場合

△：屈曲5万回付近まで表皮フィルムにヒビ・割れが発生していない場合

×：試験後の表皮フィルムにヒビ・割れが発生している場合

【0071】[耐久性の測定方法]各合成皮革構成体を耐加水分解試験（ジャングル試験条件：温度70℃、相対湿度95%、12週間保持）に供した後、耐屈曲試験を行ない、上記の耐屈曲性の評価基準と同様の基準に従い、試験結果を評価した。

【0072】《実施例1》合成皮革構成体1の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるポリテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略称）の60部と、アジピン酸（表中ではAAと略称）とヘキサンジオール（表中ではHGと略称）との数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの40部を120℃に減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を25部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー1を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は7000mPa・sであり、NCO含有量は2.2重量%であった。プレポリマー1を120℃に加熱溶解して直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体1を得た。本発明の合成皮革構成体1の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0073】《実施例2》合成皮革構成体2の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるPTMGの50部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの50部を120℃に減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を24部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー2を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は6500mPa・sであり、NCO含有量は2.2重量%であった。120℃に加熱溶解してプレポリマー2を直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体2を得た。本発明の合成皮革構成体2の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0074】《実施例3》合成皮革構成体3の製造方法

1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるPTMGの40部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの60部を120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を23部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー3を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は7500mPa・sで、NCO含有量は2.2重量%であった。120℃に加熱溶解してプレポリマー3を直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体3を得た。本発明の合成皮革構成体3の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0075】《実施例4》合成皮革構成体4の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるPTMGの20部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの80部を120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を22部加えた後、90℃まで昇温してNCO含有量が一定となるまで3時間反応して、プレポリマー4を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は9500mPa・sで、NCO含有量は2.1重量%であった。120℃に加熱溶解してプレポリマー4を直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体4を得た。本発明の合成皮革構成体4の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0076】《実施例5》合成皮革構成体5の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに実施例2で得られたプレポリマー2を124部、熔融状態で入れ、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを16部添加して、90℃にて2時間反応させてプレポリマー5を得、燐酸エステル触媒（AP-1）を1部添加し均一に混合した。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は9000mPa・sであった。120℃に加熱溶解してプレポリマー5を直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体5を得た。本発明の合成皮革構成体5の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0077】《比較例1》合成皮革構成体6の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が2000のポリプロピレングリコール（PPG1500）の50部



と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールを 50 部とを 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。

40℃ に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 24 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで、3 時間反応してプレポリマー 6 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 8000 mPa・s で、NCO 含有量は 2.0 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 6 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 6 を得た。本発明の合成皮革構成体 6 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【0078】《比較例 2》合成皮革構成体 7 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG を 10 部と、数平均分子量が 2000 のアジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールを 90 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 7 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 9000 mPa・s で、NCO 含有量は 2.2 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 7 を直ちに、表皮フィ

ルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 7 を得た。本発明の合成皮革構成体 7 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【0079】《比較例 3》合成皮革構成体 8 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG を 15 部と、数平均分子量が 2000 のアジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールを 85 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 8 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 7000 mPa・s で NCO 含有率は 2.0 重量% となった。120℃ に加熱溶解して、プレポリマー 8 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 8 を得た。本発明の合成皮革構成体 8 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【0080】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
アブレタ組成比(重量部)					
PTMG-1400	60	50	40	20	—
PPG-1500	—	—	—	—	—
HG/AAブリストル2000	40	50	60	80	—
アブレタ-2 (実施例 2 品)	—	—	—	—	124
4,4'-ジフェニルタンジイソシアネート	25	24	23	22	—
γ-フェニルプロピルトリメチルシラン	—	—	—	—	16
磷酸エステル触媒 AP-1	—	—	—	—	1
アブレタの性状評価	アブレタ1	アブレタ2	アブレタ3	アブレタ4	アブレタ5
溶融粘度 (mPa・s/125℃)	7000	6500	7500	9500	9000
NCO重量%	2.2	2.2	2.2	2.1	0
軟化点 (℃)	32	38	40	51	41
合成皮革構成体での結果	構成体 1	構成体 2	構成体 3	構成体 4	構成体 5
剥離強度 (kg/inch)	6.25	6.35	6.15	6.30	5.80
耐屈曲性					
23℃にて50万回	○	○	○	○	○
-10℃にて20万回	○	○	○	△	○
耐久性					
(70℃/95%RH/12週間)					
23℃にて50万回	○	○	○	○	○
-10℃にて20万回	○	○	○	△	○

【0081】

【表2】

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
アプレマ-組成比 (重量比)			
PTMG-1400	—	10	15
PPG-1500	50	—	—
HG/AA <sup>*</sup> リエステル 90-82000	50	90	85
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	24	22	22
アプレマ-の性状評価	アプレマ-6	アプレマ-7	アプレマ-8
溶解粘度 (mPa・s/125℃)	8000	9000	7000
NCO重量%	2.0	2.2	2.0
軟化点 (℃)	50	60	60
合成皮革構成体での評価結果	構成体 6	構成体 7	構成体 8
剥離強度 (kg/inch)	5.50	6.50	6.30
耐屈曲性			
23℃にて50万回	○	×	×
-10℃にて20万回	×	×	×
耐久性			
(70℃/95%RH/12週間放置)			
23℃にて50万回	△	×	×
-10℃にて10万回	×	×	×

## 【0082】

【発明の効果】本発明の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤は、表面皮膜と基材との接着に用いた場合、柔軟性に富み、且つ耐久性及び屈曲性（特に、低温屈曲性）に優れる合成皮革が無溶剤にて調整可能であるため、従来の溶剤型接着剤に不可欠であった溶剤の乾燥工程や抽出工程が不要となり、人体への悪影響や環境汚染の問題、溶剤の蒸発除去に要するエネルギーコスト面及び設備面での問題等を改善すること

が出来る。また、本発明の合成皮革用無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂接着剤は、合成皮革や人工皮革以外にも、接着剤、粘着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤、フィルム、シート等々の幅広い用途において、極めて実用性が高い。特に、合成皮革構成体用接着剤として使用した場合、湿気硬化反応に基づく優れた接着性及び耐久性に加え、優れた屈曲性を有する高性能の合成皮革構成体を得ることが出来る。

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年5月27日（2002.5.27）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0072】《実施例1》合成皮革構成体1の製造方法  
1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるポリテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略称）の60部と、アジピン酸（表中ではAAと略称）とヘキサンジオール（表中ではHGと略称）との数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの40部を120℃に減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を25部加えた後、90℃ま

で昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー1を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は7000mPa・sであり、NCO含有量は2.2重量%であった。プレポリマー1を120℃に加熱溶解して直ちに、表皮フィルム1の上にロールコーターにて厚み40μmに塗布した後、湿式ベース1と接着した。その後、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、合成皮革構成体1を得た。本発明の合成皮革構成体1の特性評価結果を表1に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0073】《実施例2》合成皮革構成体2の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG の 50 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 50 部を 120℃ に減圧加熱して、水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 24 部加えた後、90℃ まで昇温して、NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 2 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 6500 mPa・s であり、NCO 含有量は 2.2 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 2 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 2 を得た。本発明の合成皮革構成体 2 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】《実施例 3》合成皮革構成体 3 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG の 40 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 60 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 23 部加えた後、90℃ まで昇温して、NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 3 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 7500 mPa・s で、NCO 含有量は 2.2 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 3 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 3 を得た。本発明の合成皮革構成体 3 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】《実施例 4》合成皮革構成体 4 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG の 20 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 80 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた

後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応して、プレポリマー 4 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 9500 mPa・s で、NCO 含有量は 2.1 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 4 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 4 を得た。本発明の合成皮革構成体 4 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】《比較例 1》合成皮革構成体 6 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 2000 のポリプロピレングリコール (PPG1500) の 50 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 50 部とを 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 24 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで、3 時間反応してプレポリマー 6 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 8000 mPa・s で、NCO 含有量は 2.0 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 6 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40 μm に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 6 を得た。本発明の合成皮革構成体 6 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】《比較例 2》合成皮革構成体 7 の製造方法 1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG を 10 部と、数平均分子量が 2000 のアジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 90 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 7 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 9000 mPa・s で、NCO 含有量は 2.2 重量% であった。120℃ に加熱溶解してプレポリマー 7 を直ち

に、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40  $\mu\text{m}$  に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 7 を得た。本発明の合成皮革構成体 7 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】《比較例 3》合成皮革構成体 8 の製造方法  
1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG を 15 部と、数平均分子量が 2000 のアジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000

のポリエステルポリオールの 85 部を 120℃ に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃ に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 8 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃ の粘度は 7000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  で NCO 含有率は 2.0 重量% となった。120℃ に加熱溶解して、プレポリマー 8 を直ちに、表皮フィルム 1 の上にロールコーターにて厚み 40  $\mu\text{m}$  に塗布した後、湿式ベース 1 と接着した。その後、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、合成皮革構成体 8 を得た。本発明の合成皮革構成体 8 の特性評価結果を表 2 に示したが、本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F055 AA02 AA03 BA11 EA24 FA16  
4J040 EF051 EF111 EF121 EF131  
EF201 EF281 EF291 EF301  
EK031 EK071 GA05 GA14  
GA20 GA24 GA31 JB01 JB04  
LA01 LA06 LA08 MA09 MA10  
MA13 MB02 NA05 PA30 PA34